CHAPITRE I

NOTIONS DE BASE DE LA SPECTROSCOPIE

I - INTRODUCTION

La spectroscopie est l'ensemble des techniques qui permettent d'analyser :
- la lumière émise par une source lumineuse
- la lumière transmise ou réfléchie par un corps absorbant.

L'interaction de la lumière avec la matière est à l'origine de la majeure partie des phénomènes électriques, magnétiques, optiques et chimiques observés dans notre environnement proche.

II - L'EVOLUTION DE LA SPECTROSCOPIE

Isaac Newton est le fondateur de la spectroscopie. Il a été le premier à comprendre en 1666 que l'étalement des couleurs, constituant les sept couleurs de l'arc en ciel, par un prisme, est lié à la nature de la lumière. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueurs d'onde continuellement variables. Le premier spectroscope fut construit par Isaac Newton.

En 1800, William Herschel a découvert les effets thermiques du rayonnement infrarouge.

En 1803, Inglefield suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par Ritter et Wollaston

La spectroscopie a réellement débuté avec Bunsen et Kirchhoff (1824-1887). Une des premières applications de la spectroscpie fut d'essayer la composition chimique du Soleil et des étoiles.

Au début du XXe siècle, le développement des appareillages a permis une grande utilisation de la spectroscopie pour diverses applications.

III- DOMAINES D'APPLICATION

La spectrophotométrie est utilisée dans divers domaines : chimie, pharmacie, environnement, agroalimentaire, biologie etc..., aussi bien au laboratoire que sur site industriel.
Exemple : Dans l'industrie pharmaceutique, de nombreux dosages de médicaments sont réalisés par spectrophotométrie d'absorption UV-VIS.

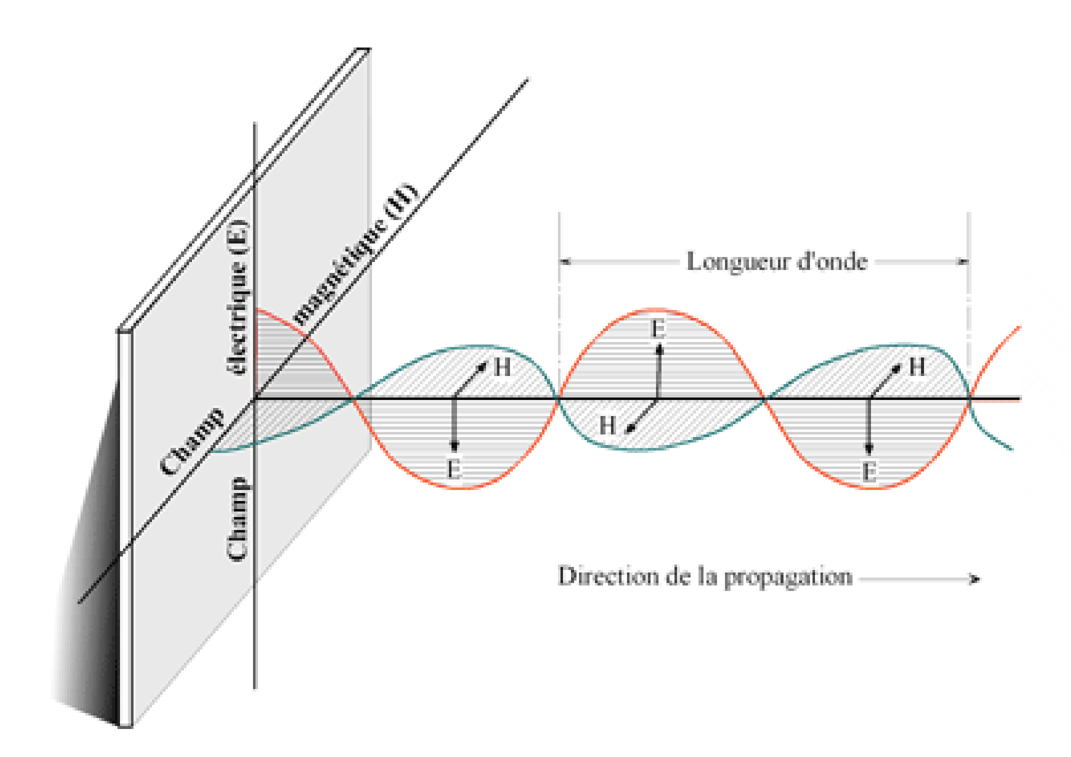
IV - LE RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE : DUALITE ONDE – CORPUSCULE

Le rayonnement électromagnétique désigne une forme de transfert d'énergie.
Il peut être décrit de manière corpusculaire comme la propagation de photons ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique.

IV.1 - Dualité du rayonnement électromagnétique

VI.1.1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique

On peut considérer l'onde comme formée d'un champ électrique et d'un champ magnétique périodiques en phase, perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde. Cette propagation se fait à une vitesse d'environ 3.10^8 $m.s^{-1}$.



Propagation de l'onde électromagnétique

La fréquence **ν** de l'oscillation périodique des champs caractérise la nature de la radiation. La longueur d'onde **λ,** distance qui sépare deux maxima successifs, est liée à la fréquence par la relation : **λ = c/ν.**

Tout rayonnement est porteur d'une énergie **E=hν**.

IV.1.2 - La théorie corpusculaire du rayonnement électromagnétique

La propagation de l'onde est bien décrite par la théorie ondulatoire. Cependant, l'interaction du rayonnement avec la matière a conduit à attribuer également une nature corpusculaire à l'onde électromagnétique.

Le rayonnement électromagnétique se comporte comme un flux de particules, **les photons ou quanta**, se déplaçant à la vitesse de la lumière.

L'énergie d'un photon est donnée par l'équation de Bohr :

$$E = h\nu$$

où h = $6,624.10^{-34}$ J.s est la constante de Planck et ν est la fréquence classique de l'onde.

IV.2 - Dualité de la matière

Postulat de De Broglie

Après la quantification du champ électromagnétique par Einstein en lui donnant un caractère corpusculaire, Louis de Broglie, à son tour, reprend le dualisme ″onde-corpuscule″ et attribue l'aspect ondulatoire à toute particule constituant la matière :

De la même façon que les ondes peuvent se comporter comme des particules, les particules peuvent se comporter comme des ondes.

En 1924, De Broglie associa donc à toute particule matérielle douée d'une quantité de mouvement **p=mv** une longueur d'onde dite onde de De Broglie : **λ=h/p** où h est la constante de Planck.

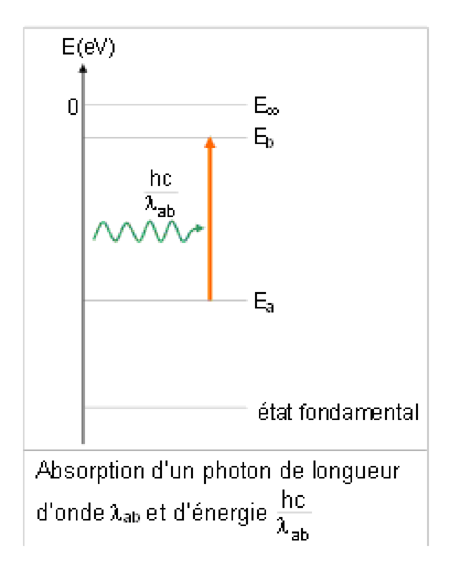
V- INTERACTION RAYONNEMENT - MATIERE

V.1- Les différents processus d'interaction rayonnement-matière

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière peut prendre différentes formes ; nous distinguerons ainsi successivement les processus qui sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques : l'absorption, l'émission et la diffusion.

V.1.1- L'absorption

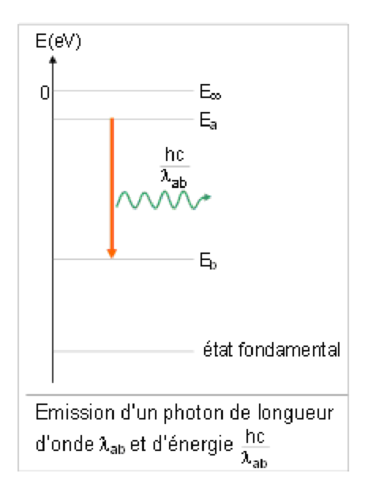
Lorsqu'un atome est soumis à une onde lumineuse, il peut absorber un photon. L'atome, initialement dans un état d'énergie électronique E_a, passe alors dans un état électronique d'énergie supérieure $E_b > E_a$.



Absorption d'un photon de longueur d'onde λ_{ab} et d'énergie $\frac{hc}{\lambda_{ab}}$

V. 1.2- L'émission

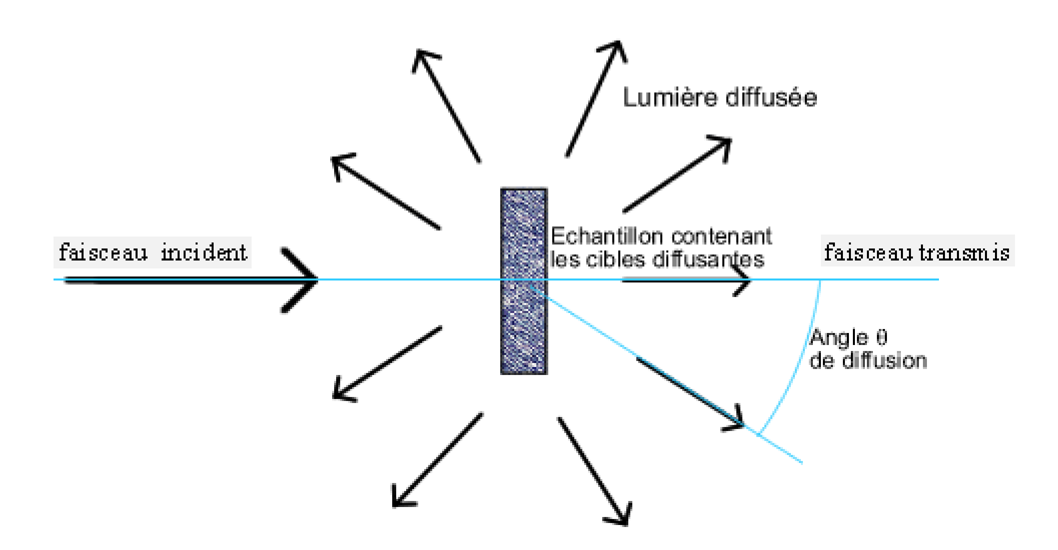
La présence d'un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents.
Ce processus est à la base du fonctionnement des lasers



Emission d'un photon de longueur d'onde λ_{ab} et d'énergie $\frac{hc}{\lambda_{ab}}$

V. 1.3 – La diffusion

La **diffusion** est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière, le son ou une particule en mouvement, est dévié dans de multiples directions par une interaction avec d'autres objets.



VI - PROBABILITE DE TRANSITION

En physique classique, il peut y avoir échange d'énergie entre une onde électromagnétique de fréquence ν et un système possédant une énergie mécanique due à un mouvement périodique de fréquence ν_0.

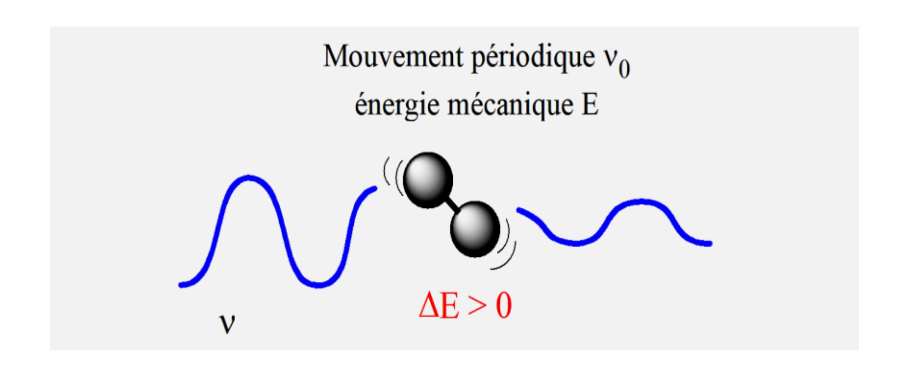


Schéma classique de l'absorption d'énergie électromagnétique convertie en énergie mécanique

L'absorption de la lumière nécessite deux conditions

1ère condition : pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique, elle doit posséder un dipôle oscillant à la même fréquence que la lumière.

2ème condition : le mouvement doit provoquer, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire μ du système.

<u>En physique quantique</u>, dans un système dont l'énergie est quantifiée, le phénomène d'absorption ou d'émission d'un photon de fréquence ν se traduit par le passage d'un état initial à un état final.
Ce phénomène est soumis à 2 conditions, équivalents quantiques des conditions (1) et (2) :

(3) $E_j - E_i = h\nu$ (résonance)

(4) $\vec{M}_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_j \rangle \neq 0$

Dans cette relation (4) :

- La quantité vectorielle M_{ij} est le ***moment de transition***. On peut montrer que la probabilité d'absorption ou d'émission par un système d'un photon $h\nu$ est proportionnelle au carré de cette intégrale.
- ψ_i et ψ_j sont les fonctions d'onde du système à l'état initial et final respectivement.
- L'opérateur $\hat{\vec{\mu}}$ est **l'*opérateur associé au moment dipolaire***. Ce moment peut être électrique ou magnétique.

Le couplage rayonnement-matière peut s'effectuer entre le moment dipolaire électrique du système et le champ électrique de la radiation. On parle alors de **transitions dipolaires électriques**.
Le couplage peut également s'établir entre le moment dipolaire magnétique et le champ magnétique de la radiation. On a affaire, dans ce cas, à des **transitions dipolaires magnétiques**.

En mécanique quantique, il y a des ***règles de sélection en fonction des nombres quantiques.*** Parmi les transitions énergétiquement possible, certaines ***transitions*** sont ***permises***, d'autres sont ***interdites***.

VII - LES ETATS D'ENERGIE

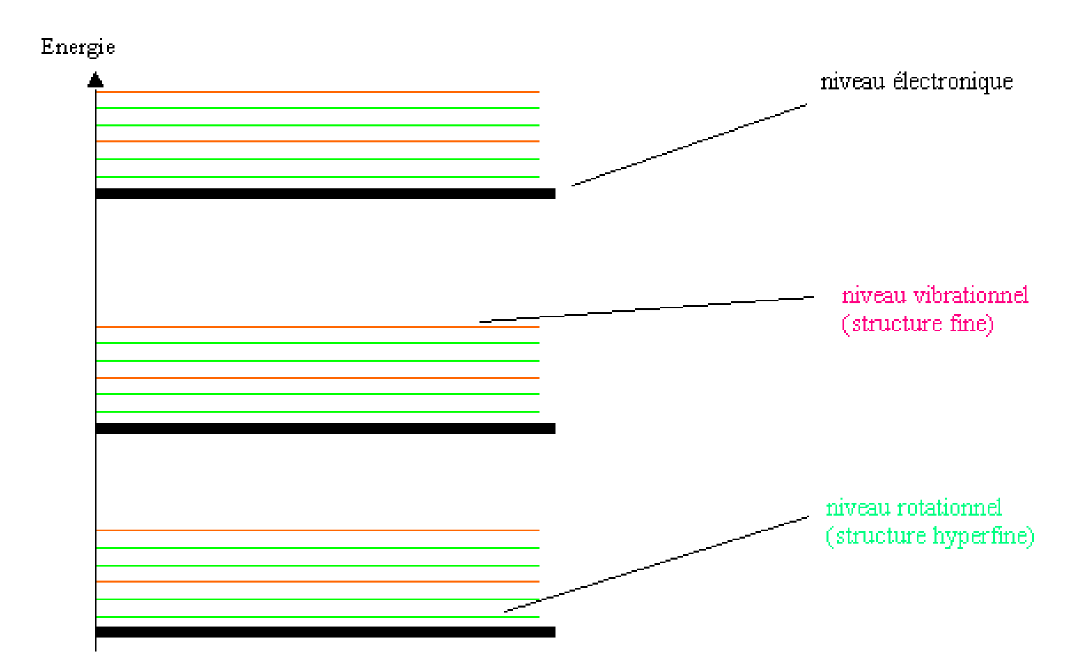
L'énergie des atomes et des molécules est quantifiée. Cette énergie peut être d'origine diverse :
- Molécules : rotation, vibration et énergie électronique.
- Atomes : énergie électronique.

On distingue 4 modes de mouvement, et donc d'énergie, pour les molécules :
- ⇨ La translation
- ⇨ La rotation
- ⇨ La vibration
- ⇨ Electronique (déformation du nuage)

Une première simplification consiste à séparer le mouvement de translation uniforme d'ensemble de la molécule dont l'énergie n'est pas quantifiée.
Ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 10^3 à 10^5 fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc « beaucoup plus rapides » que ceux des noyaux.
Les mouvements des électrons pourront être étudiés en considérant les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer).
Ceci revient à séparer les énergies: d'une part l'énergie électronique E_e et d'autre part l'énergie due au mouvement des noyaux dont on distingue deux composantes: l'énergie de vibration E_v et l'énergie de rotation E_r.

Ainsi, on peut écrire l'énergie totale sous la forme : $\mathbf{E_T = E_e + E_v + E_r}$. Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différents: $E_e >> E_v >> E_r$.

On peut résumer ceci sur le diagramme d'énergie suivant :



VIII- REPARTITION DE LA POPULATION ENTRE LES DIFFERENTS ETATS

Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états. Le nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la **population**.

La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Maxwell - Boltzmann : $N_i / N_0 = (g_i / g_0)\, e^{-((Ei-E0) / kT)}$

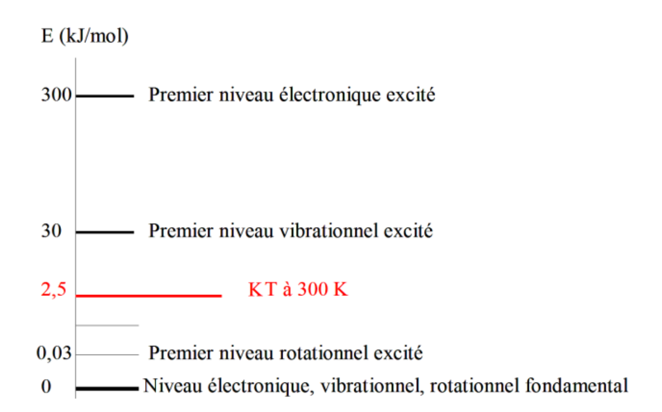
N_i : nombre de particules sur l'état excité i ; N_0 : nombre de particules sur l'état fondamental 0

g_i et g_0 : dégénérescence des états i et 0 respectivement

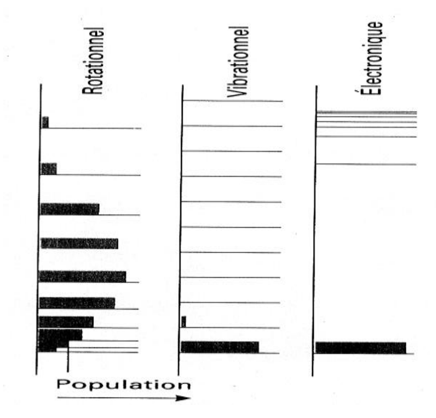
E_i et E_0 : énergie des états i et 0 respectivement

k : constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1}) ; T : température en Kelvin.

A la température ambiante, l'agitation thermique, KT, vaut environ 2,5 kJ/mol. Le premier niveau vibrationnel excité et le premier niveau électronique excité ont une énergie supérieure à cette valeur.



A la temperature ambiante, le niveau électronique fondamental est le seul niveau électronique peuplé; le niveau vibrationnel fondamental est peuplé, quant à lui, par plus de 90 % des molécules, quelques % se plaçant sur le premier niveau excité ; enfin, un certain nombre de niveaux rotationnels sont largement peuplés.



IX- PRESENTATION D'UN SPECTRE

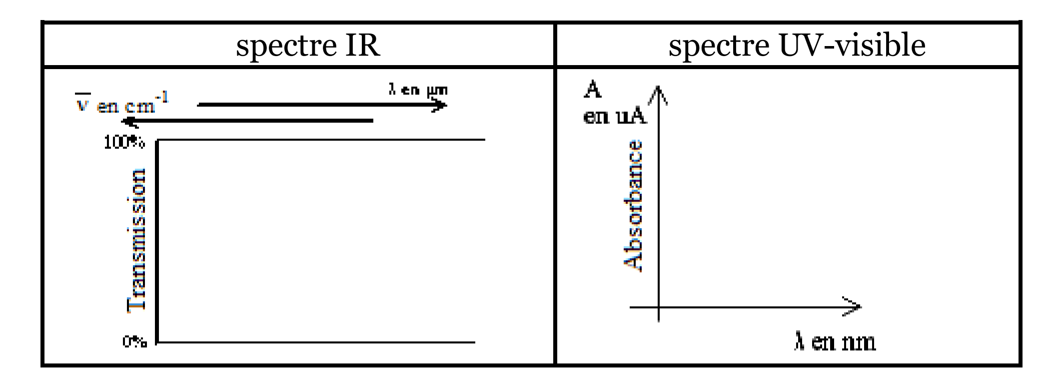
C'est un diagramme à deux dimensions :

Les abscisses :
On porte
- soit la longueur d'onde λ en cm pour le domaine micro-onde, en μm pour l'IR et en nm pour l'UV-visible
- soit le nombre d'onde $\overline{\nu}$ en cm^{-1} quel que soit le domaine concerné.

Les ordonnées :

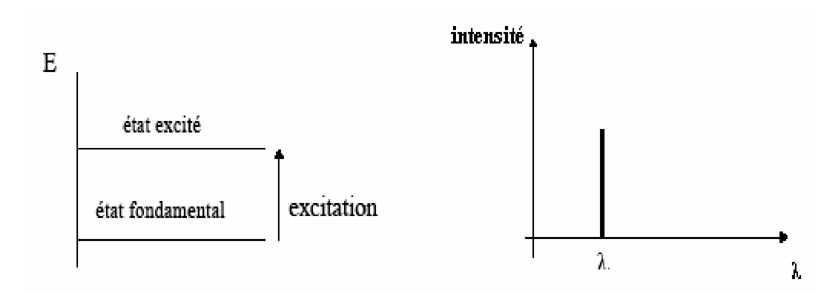
En absorption : deux grandeurs peuvent être utilisées : la transmission et l'absorbance

Présentation des spectres :



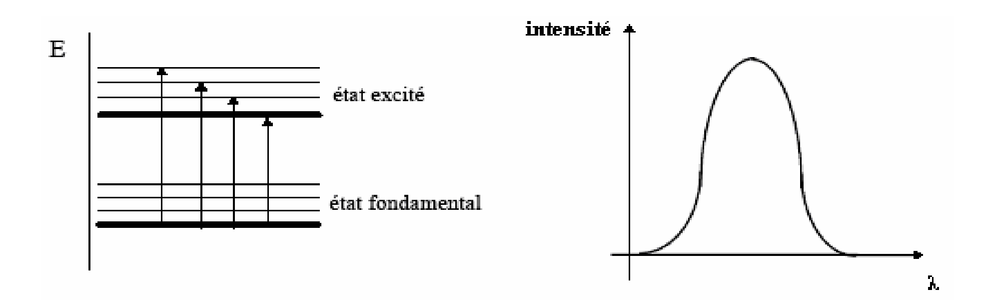
IX.1 - Spectres de raies

Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.



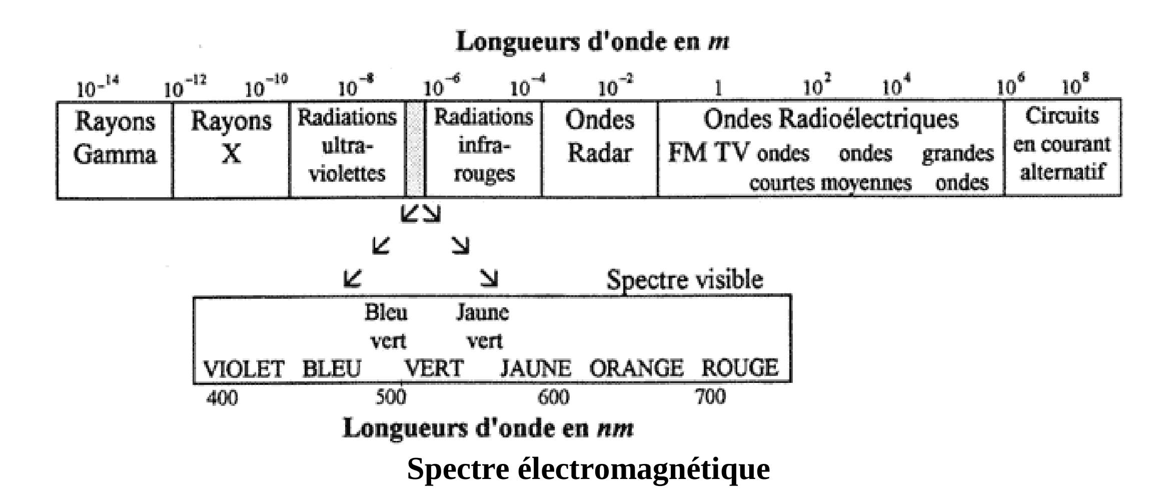
IX.2 - Spectres de bandes

Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant expérimentalement par exemple une transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble de transitions d'énergies très voisines ce qui conduit à un spectre de bandes.



X - SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE

Un spectre électromagnétique est la décomposition d'un rayonnement électromagnétique en fonction de sa longueur d'onde, ou de sa fréquence
Pour des raisons historiques, les ondes électromagnétiques sont désignées par différents termes, en fonction des gammes de fréquence (ou de longueurs d'onde) .



Spectre électromagnétique

X.1-**le rayonnement γ** est produit par la radioactivité lors de la désexcitation d'un noyau. Ils sont donc en particulier émis par les matériaux radioactifs et les réacteurs nucléaires. Ils sont dangereux pour les cellules humaines. Les spectres des rayons γ sont caractéristiques de l'espèce nucléaire.

X.2.- Les rayons X sont produits lors des transitions électroniques de haute énergie. Ils correspondent à des modifications dans l'état des électrons internes. De ce fait, ils ne dépendent pas des combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes sont engagés.

X.3 - Spectroscopies dans l'UV et le visible

Les spectres dépendent essentiellement de la structure électronique des couches externes. Cette région est concernée par divers types de spectroscopies atomiques et moléculaires.

X.3.1 - Spectroscopies atomiques

* Les spectres de particules atomiques analysées par un spectroscope permettent de caractériser l'espèce en présence à l'aide des raies caractéristiques.

Ces spectres sont utilisés en astronomie (exemples : spectre d'émission de l'hydrogène ou des alcalins).

* Il y a aussi les spectres d'émission atomique (spectres de flamme) ou d'émission ionique (spectres d'étincelles), les spectres d'absorption atomique ou de fluorescence atomique de flamme. Ils sont utilisés pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments.

X.3.2 - <u>Spectroscopies moléculaires</u>

On distingue les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence UV-visible. Elles permettent l'étude qualitative et quantitative de certains composés moléculaires.

X.4- Le rayonnement infrarouge est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, la spectroscopie **infrarouge** est employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les spectres sont dus à des modifications dans l'état de rotation et de vibration des molécules.

X.5- Les **micro-ondes** sont de longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion. Le terme de micro-onde provient du fait que ces ondes ont une longueur d'onde plus courte que celles de la bande VHF, utilisée par les radars pendant la Seconde Guerre mondiale. On peut citer dans cette catégorie la spectroscopie de rotation en micro-onde qui est concernée par les mouvements de rotation des molécules.

X.6- Les ondes radio sont produites par des courants électriques de haute fréquence . Une spectroscopies se rattachant à cette région est la résonance magnétique nucléaire (RMN). La technique consiste à induire des transitions entre les niveaux énergétiques que peuvent occuper les spins de certains noyaux sous l'action d'un champ magnétique intense.

Les caractéristiques essentielles de ces différentes spectrométries sont présentées dans le tableau suivant :

entité concernée	processus physique	domaine spectral	nom	aspect du spectre	applications
molécule	rotation uniquement en phase gazeuse	micro-ondes	de rotation ou micro-ondes	raies	géométrie des molécules
molécule	vibrations intramoléculaires	infrarouge	IR ou de vibration	pics	analyse structurale
molécule	états électroniques électrons de liaison	UV-visible	électronique ou UV-visible	bandes	analyse quantitative
atome	états électroniques électrons externs	UV-visible	atomique	raies	analyse

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

I - INTRODUCTION

L'objet de la spectroscopie atomique est de mesurer et d'expliquer les longueurs d'onde lumineuses : soit émises par des atomes excités, c'est la spectroscopie d'émission ; soit absorbées par des atomes, c'est la spectroscopie d'absorption.

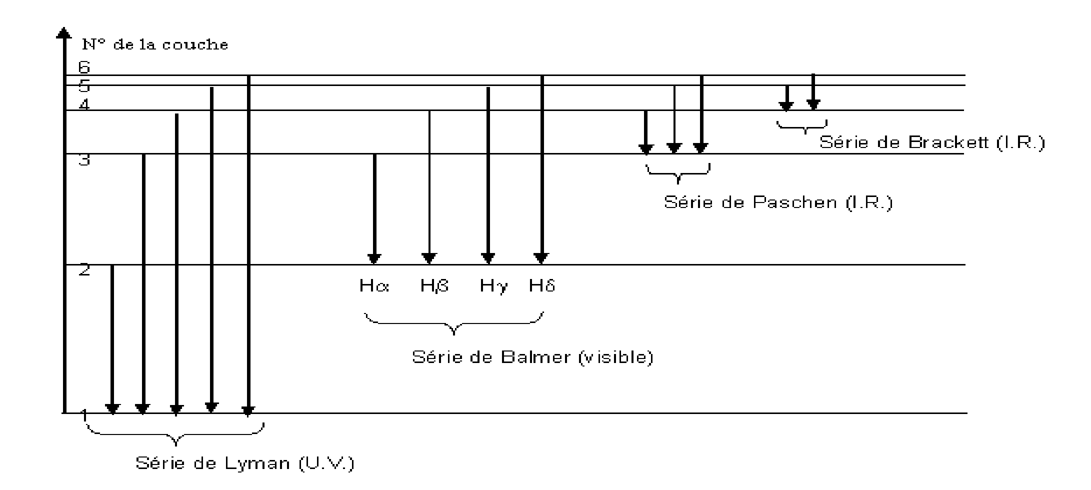
La propriété essentielle de tout spectre atomique est que l'on trouve un certain nombre de valeurs de longueurs d'onde, formant une ***suite discrète*** ou ***discontinue***, caractéristique de chaque atome. Cette discontinuité des spectres atomiques a eu un rôle historique extrêmement important en conduisant à la **notion de quantification**.

La spectroscopie atomique est un outil indispensable dans certains secteurs d'activité ou de recherche, parmi lesquels on peut citer la technique Lidar qui permet de détecter des polluants en faible quantité dans l'atmosphère.
Elle reste aussi le domaine fondamental d'étude des structures internes des atomes.

II - RAPPEL

II.1 - Spectre de l'atome d'hydrogène

Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en excitant les atomes d'hydrogène par une décharge électrique. Lors du retour des atomes excités vers des états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique conduisant à un spectre de raies classées en séries.



Niveaux d'énergie et transitions pour l'atome d'hydrogène

A la première série, découverte par Balmer (visible), correspondent les raies d'émission :

Hα rouge (λ = 656,3 nm), Hβ bleue (λ = 486,1 nm) Hγ indigo (λ = 434,0nm) et Hδ violette (λ = 410,2 nm)

A la fin du XIX[e] siècle, Balmer parvint à établir une formule empirique donnant la longueur d'onde λ_n des raies du spectre de l'atome d'hydrogène connues à l'époque :

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$$

où R_H est une constante nommée *constante de Rydberg* ; R_H =109700 cm^{-1} ; n entier >2.

La formule empirique précédente a été généralisée pour les autres séries et a été appelée relation de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$$; m et n : nombres entiers (m < n).

II.2 - Interprétation théorique du spectre de l'atome d'hydrogène - Modèle de Bohr

La loi de Bohr est la conséquence de la relation $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$. Elle relie les valeurs de longueur d'onde λ d'un spectre de raies d'un atome avec ses niveaux d'énergie.

Le modèle théorique de Bohr a permis d'établir que l'énergie de l'électron sur une orbite de rang n ne dépend que de ce numéro appelé nombre quantique et de retrouver par un calcul théorique la constante R de Rydberg, en très bon accord avec la valeur expérimentale.

La théorie de Bohr s'est avérée insuffisante pour décrire des systèmes plus complexes que l'hydrogène. C'est la mécanique quantique qui a permis l'interprétation de l'ensemble des phénomènes de la physique atomique.

III - INTERVENTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

L'équation de propagation des ondes dans un milieu isotrope peut admettre une solution particulière obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E.\psi \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

H : opérateur Hamiltonien ; m : masse de la particule ; V : énergie potentielle.

E et ψ, solutions de l'équation, sont respectivement les valeurs propres et les fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien H.

Généralement, la résolution de l'équation de Schrödinger conduit à des valeurs discrètes de E. A chaque valeur E_i de E peut correspondre une ou plusieurs fonctions propres.

- A une valeur de $E=E_i$ correspond une seule fonction propre i, on dit que le système est non dégénéré.
- A une valeur $E=E_i$ correspondent des fonctions propres ψ_{i1}, ψ_{i2},…, ψ_{id}, le système est dit dégénéré d'ordre d.

Les équations différentielles des fonctions ψ n'ont de solutions physiques acceptables que si on impose des ***conditions de quantification aux opérateurs associés au moment cinétique ou angulaire noté L*** (paramètre caractérisant le comportement d'une particule en rotation) :

① $|L| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ avec ℓ entier : $0 \leq \ell \leq$ n-1 ; $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$.

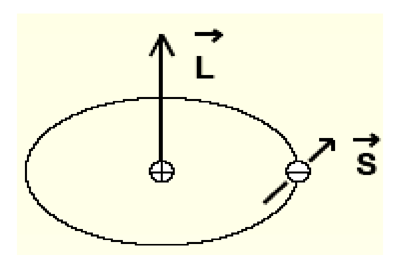
ℓ est le nombre quantique secondaire caractérisant le moment cinétique orbital de l'électron.

② La composante du moment cinétique de l'électron sur l'axe Oz (axe de quantification privilégiée) a pour valeurs propres :

$L_z = m\,\hbar$ avec m nombre quantique magnétique entier positif, négatif ou nul : $|m| \leq \ell$.

De plus, il faut associer à l'électron une variable vectorielle $\vec{S}$ qui caractérise le mouvement de rotation de l'électron sur lui-même appelé moment de spin :

$|S| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$



A la projection Sz sur l'axe Oz correspond la valeur propre $\hbar m_s$, m_s : nombre quantique pouvant prendre toutes les valeurs entre -s et +s. Les résultats expérimentaux ont montré que s = 1/2, donc, $m_s = \pm 1/2$. L'électron pourra exister uniquement dans deux états de spin définis respectivement par les deux valeurs $\pm\hbar/2$.

Le mouvement global de l'électron est décrit par un **moment cinétique total** $\vec{J}$**,** défini par la somme de $\vec{L}$ et $\vec{S}$. Comme pour $\vec{L}$ et $\vec{S}$, on associe à ce moment cinétique total les opérateurs J^2 et Jz dont les valeurs propres associées sont respectivement : $\hbar^2 j(j+1)$ et $\hbar m_j$ avec j et m_j : nombres quantiques attachés à $\vec{J}$.

IV - COUPLAGE SPIN-ORBITE

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à $\vec{L}$. Ce champ peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque $\vec{S}$ associé au spin du même électron. On appelle cette interaction (faible) : **couplage spin-orbite**.

Pour tenir compte du couplage spin-orbite, il faut prendre en considération le nombre quantique J du moment angulaire total.

La recherche des énergies atomiques peut être effectuée suivant un schéma de couplage appelé **couplage de Russell-Saunders** ou **couplage LS**.

Dans ce qui suit, nous étudierons d'abord le cas de l'atome à un seul électron puis celui d'atomes à deux électrons.

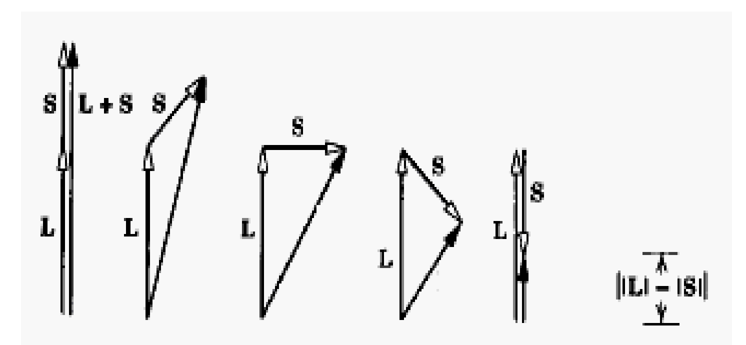
IV.1 - Cas de l'atome à un seul électron

Couplage de Russell-Saunders ou LS

Le moment angulaire total représenté par un vecteur $\vec{J}$ est la résultante du moment angulaire orbital $\vec{L}$ et du moment de spin $\vec{S}$. Il a une valeur maximale si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont parallèles, une valeur minimale si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont antiparallèles et un ensemble discret de valeurs intermédiaires si S est plus grand que ½.

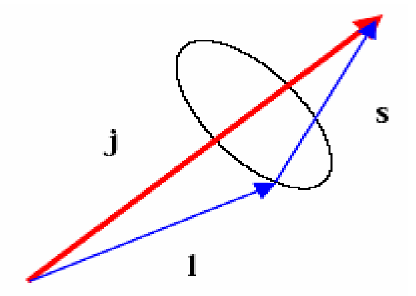
Pour connaître cette série de valeurs discrètes, la série de Clebsch-Gordan, issue d'une analyse sur la façon dont les moments angulaires quantifiés peuvent se combiner pour donner un moment angulaire total également quantifié, nous permet de connaître les différentes valeurs du nombre quantique J :

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2,\ldots, |L-S|$$



Dans le cas des atomes à un seul électron (hydrogène et tous les atomes dont la couche extérieure ne possède qu'un seul électron), on a la notation s, ℓ, j (lettres miniscules).

Le moment cinétique total de l'électron est : $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. La représentation vectorielle de cet opérateur est illustrée sur la figure suivante :



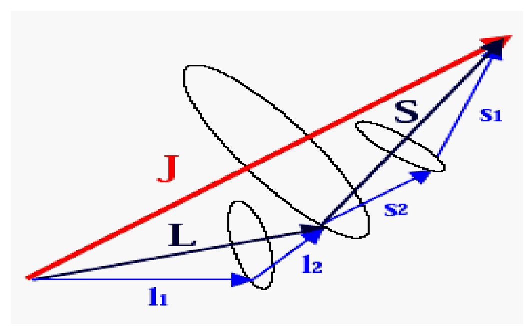
IV.2 - Cas de l'atome à deux électrons

Nous considérons ici le cas d'un atome à deux électrons sur la couche extérieure.

Le moment angulaire L et le moment de spin S sont une combinaison des moments de chaque électron selon la série de Clebsch-Gordan.

$$L = \ell_1+\ell_2, \ell_1+\ell_2-1, \ell_1+\ell_2-2,\ldots, |\ell_1-\ell_2|$$
$$S = s_1+s_2, s_1+s_2-1, s_1+s_2-2,\ldots, |s_1-s_2|$$

La résultante des moments cinétiques orbitaux se couple avec la résultante des moments cinétiques de spin selon la série de Clebsch-Gordan : **J = L+S, L+S-1, L+S-2,…, |L-S|.**



Modèle vectoriel du couplage L-S (deux électrons)

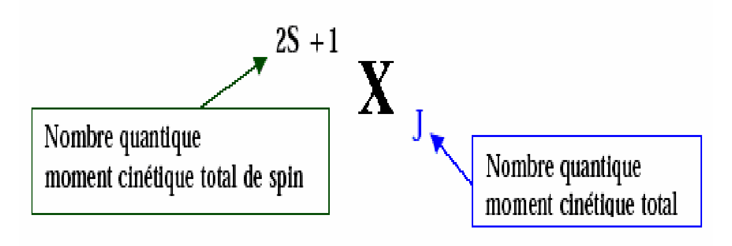
Ces couplages servent à définir des nomenclatures des différents niveaux d'énergie que nous présentons dans le paragraphe suivant.

V - TERMES SPECTRAUX

Une configuration électronique correspond à <u>un état énergétique</u> de l'atome. Chaque état d'énergie atomique peut être représenté symboliquement par <u>un terme spectral</u>.

V.1 - Notation

Les niveaux d'énergie sont désignés symboliquement de la façon suivante :



où X indique la valeur de L avec la correspondance suivante :

L	0	1	2	3	4	5	…
	↕	↕	↕	↕	↕	↕	…
	S	*P*	*D*	*F*	*G*	*H*	…

On peut ajouter, devant le symbole principal, le nombre quantique n de l'électron considéré (numéro de la couche).

V.2 - Dégénérescence du terme - Structure fine

Si on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, un état énergétique est symbolisé par : ^{2S+1}X. Par effet de l'interaction spin-orbite, ce terme se sépare en autant de niveaux qu'il y a de valeurs de J ; chacun caractérisés par une valeur bien définie de J, comprise entre (L+S) et |L - S|. Cette séparation est appelée <u>**structure fine**</u>.

Le couplage spin-orbite lève donc la dégénérescence du terme ^{2S+1}X.

<u>**Exemple**</u> **:** Cas de l'ion Ti^{3+}
Déterminer les termes spectraux de l'ion à l'état fondamental.

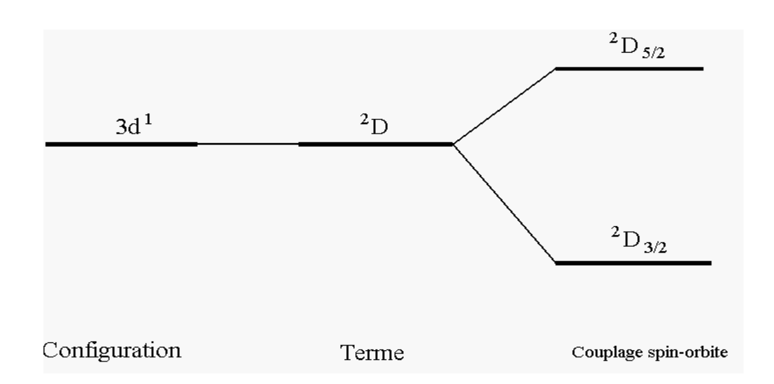
Configuration : (sous-couches pleines)**$3d^1$** ; cas d'un électron actif.

$\ell = 2 \quad \rightarrow$ X=D

$s = ½ \quad \rightarrow 2s+1 = 2$

$j = 2 + ½, \ldots, | 2 - ½ | = 5/2, 3/2$

Termes spectraux correspondant à $3d^1$: $^2D_{5/2}$ et $^2D_{3/2}$. Sans effet de couplage LS, le terme est ^2D. Par effet de couplage LS, on a une structure fine mise en évidence sur le diagramme des niveaux d'énergie suivant :



VI - SPECTRES OPTIQUES

VI.1 - Règles de sélection

Les transitions entre niveaux fins obéissent aux règles de sélection suivantes :

$\Delta S = 0$

$\Delta L = 0, \pm 1$ ($\Delta L = \pm 1$ pour un atome à un électron)

$\Delta J = 0, \pm 1$ sauf $J = 0 \rightarrow J = 0$

VI.2 - Spectres optiques des alcalins

Dans le cas des métaux alcalins, des séries analogues à celles observées dans le cas de l'hydrogène ont été mises en évidence. On classe les raies spectrales en séries spectrales, en fonction du niveau d'accueil (pour l'émission) ou de départ (pour l'absorption).

Soit n_0 le numéro de la couche de valence et soit $n \geq n_0$.

Série principale : $n_0\,^2S_{1/2} \leftrightarrow n\,^2P_{1/2}$

$n_0\,^2S_{1/2} \leftrightarrow n\,^2P_{3/2}$

1ère série secondaire, série nette ou étroite : $n_0\,^2P_{1/2} \leftrightarrow n\,^2S_{1/2}$

$n_0\,^2P_{3/2} \leftrightarrow n\,^2S_{1/2}$

2ème série secondaire ou série diffuse : $n_0\,^2P_{1/2} \leftrightarrow n\,^2D_{5/2}$ interdite car $\Delta j = 2$

$n_0\,^2P_{1/2} \leftrightarrow n\,^2D_{3/2}$

$n_0\,^2P_{3/2} \leftrightarrow n\,^2D_{5/2}$

$n_0\,^2P_{3/2} \leftrightarrow n\,^2D_{3/2}$

<u>Remarque</u> : Les raies de la série principale, faisant intervenir le niveau fondamental, sont les plus intenses.

<u>Exemple</u> : Cas de la série principale du sodium

Le sodium Na présente sur son spectre d'émission une raie jaune dédoublée vers 590 nm.

Na : Z = 11

* Etat fondamental : ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) $\mathbf{3s^1}$; cas d'un électron actif

$\ell = 0 \quad \rightarrow X=S$

$s = ½ \quad \rightarrow 2s+1 = 2$

$j = |\,0 - ½\,| = ½$

Il existe un seul terme spectroscopique pour l'état fondamental : $^2S_{1/2}$.

* Etat excité : ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) $\mathbf{3p^1}$

$\ell = 1 \quad \rightarrow X=P$

$s = ½ \quad \rightarrow 2s+1 = 2$

$j = \ell + s, \ldots, |\ell - s| = 3/2,\ 1/2$

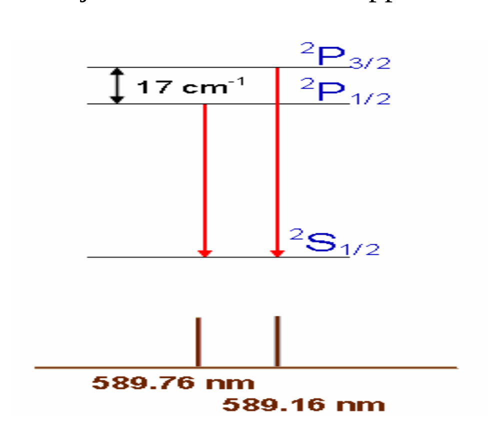
Termes spectraux de la configuration de l'état excité correspondant à $3p^1$: $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$.

On représente ce résultat sur un diagramme et on constate qu'il y a deux transitions possibles obéissant aux règles de sélection :

$*\ \Delta S = 0 \quad \Delta L = -1\ (P \rightarrow S) \quad \Delta J = 0\ (^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2})$

$*\ \Delta S = 0 \quad \Delta L = -1\ (P \rightarrow S) \quad \Delta J = -1\ (^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2})$

L'écart énergétique entres les niveaux fins est faible ; les raies observées sur le spectre optique correspondant au doublet jaune sont donc très rapprochées.



Chapitre III

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

I - DOMAINE UV-VISIBLE

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

II - PRINCIPE ET REGLES DE SELECTION

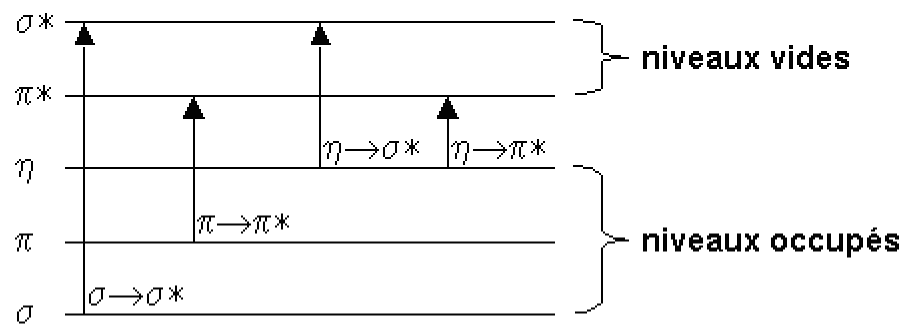
Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

III - SPECTRE D'ABSORPTION

Un spectre UV-Visible est en règle générale le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm). La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde (λ_{max}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ε_{max} ($A = \varepsilon \ell C$) ; la valeur de ε peut indiquer si la transition est permise ou interdite.

IV - LES DIFFERENTS TYPES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ, π et n :



L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N…). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

IV.1 - Transition σ → σ*

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

IV.2 - Transition n → π*

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π*. Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite.

IV.3 - Transition n → σ*

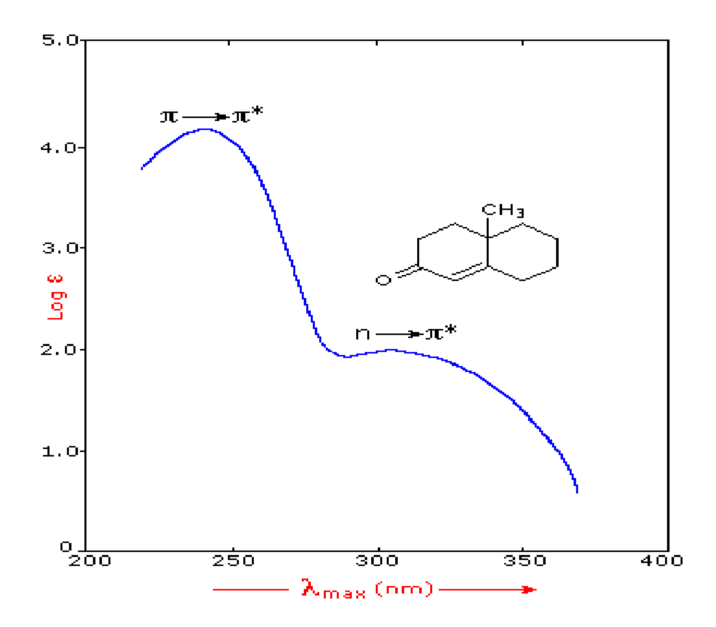
Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

IV.4 - Transition π → π*

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

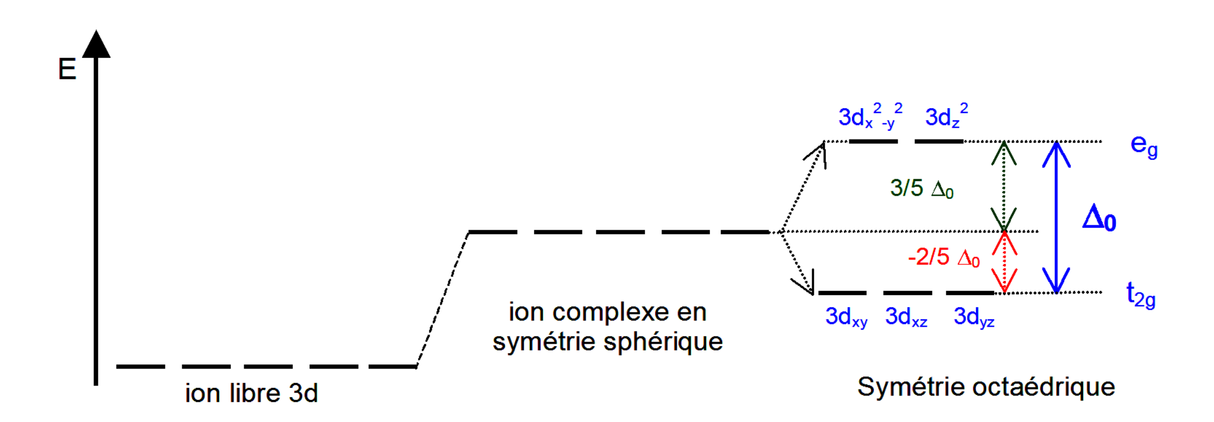
Exemples

Exemple	**Transition**	**λ_{max}, nm**	**ε**
Ethylène (C=C)	π → π*	165	15000
1-hexyne (C≡C)	π → π*	180	10000
Ethanal (C=O)	n → π* π → π*	293 180	12 10000
Nitrométhane (NO_2)	n → π* π → π*	275 200	17 5000
Bromure de méthyle (H_3C-Br)	n → σ*	205	200



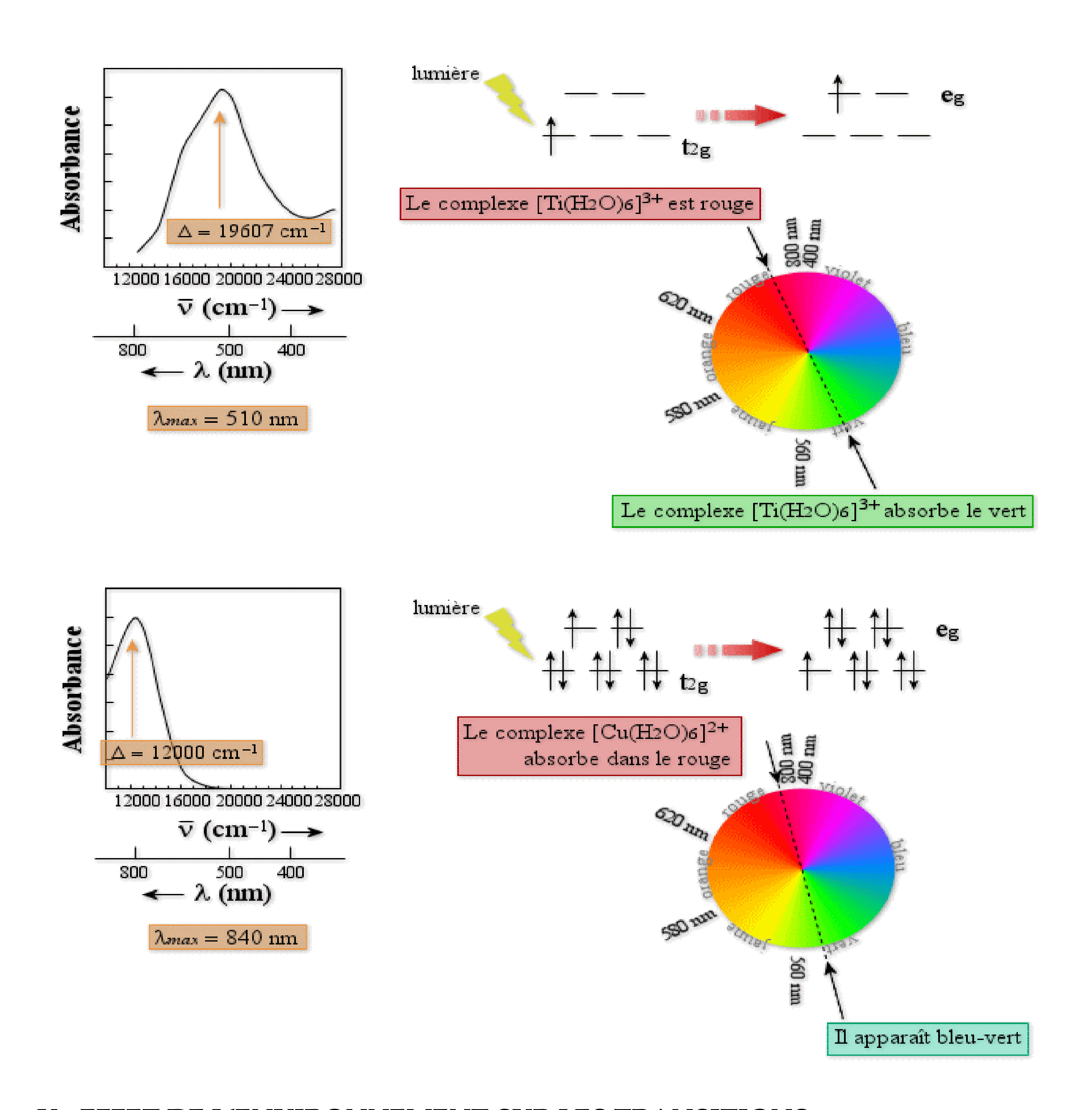
IV.5 - Transitions d - d

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d.



En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition **d–d.** Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Si un complexe ne présente qu'une seule transition, sa couleur correspond à la couleur complémentaire de celle absorbée pendant la transition.



V - EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

V.1 - Terminologie

➤ **Groupement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption. Ex. : OH, NH_2, Cl…

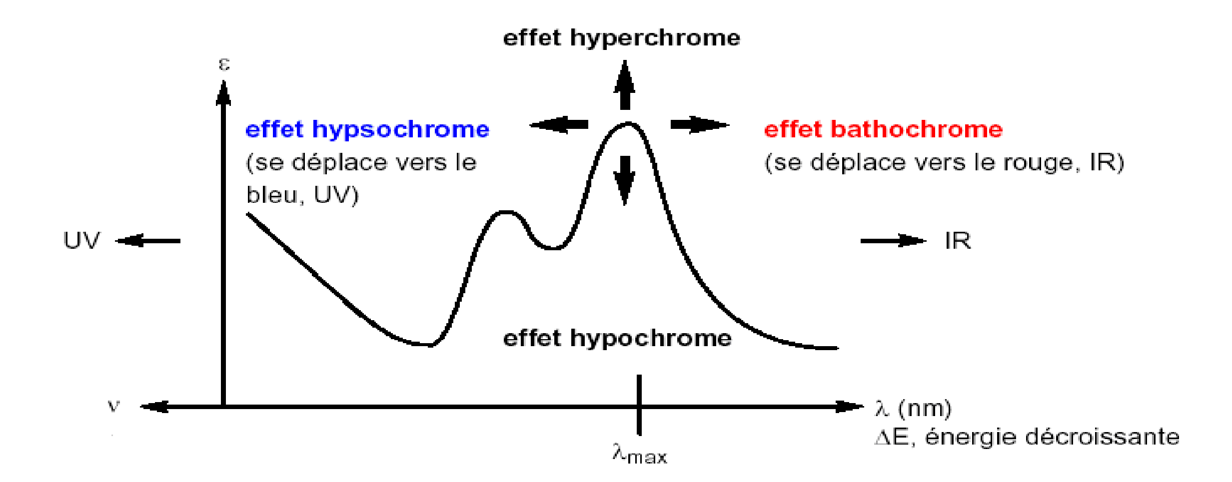
➤ **Effet bathochrome** : déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde.

➤ **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde.

➤ **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.

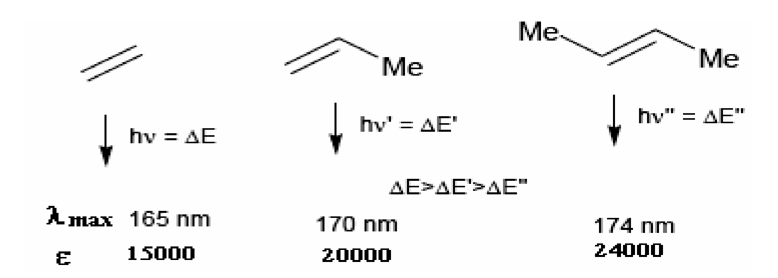
➤ **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :



V.2 - Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.

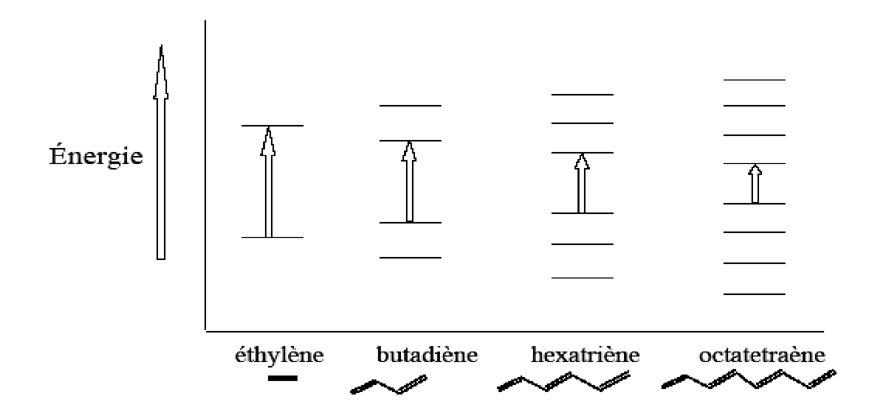


Les substituants à effet mésomère (auxochromes -OH, -OR, -X, $-NH_2$, …) portés par un chromophore C=C ou C=O donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

V.3 - Effet de la conjugaison

V.3.1 - Composés éthyléniques

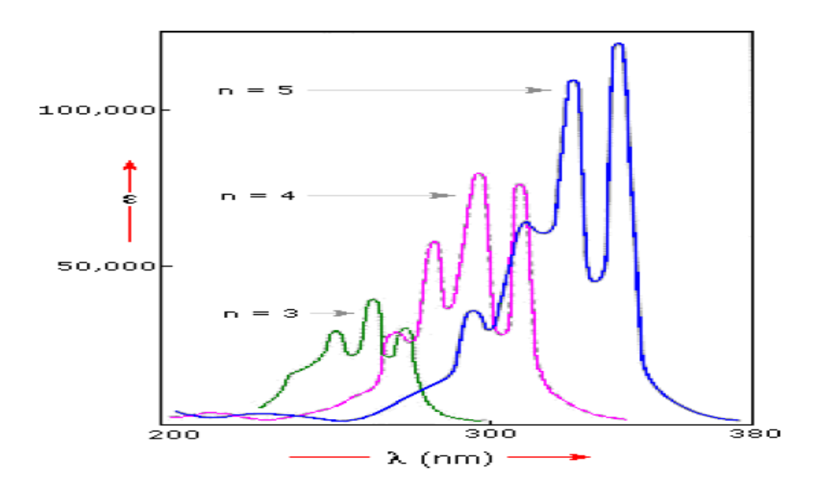
L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π. Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Composé	λ_{max}	ε_{max}
Ethylène $CH_2=CH_2$	165	15000
Buta-1, 3-diène $CH_2=CH-CH=CH_2$	217	20900

Cas des polyènes conjugués où n = nombre de liaisons doubles :



Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

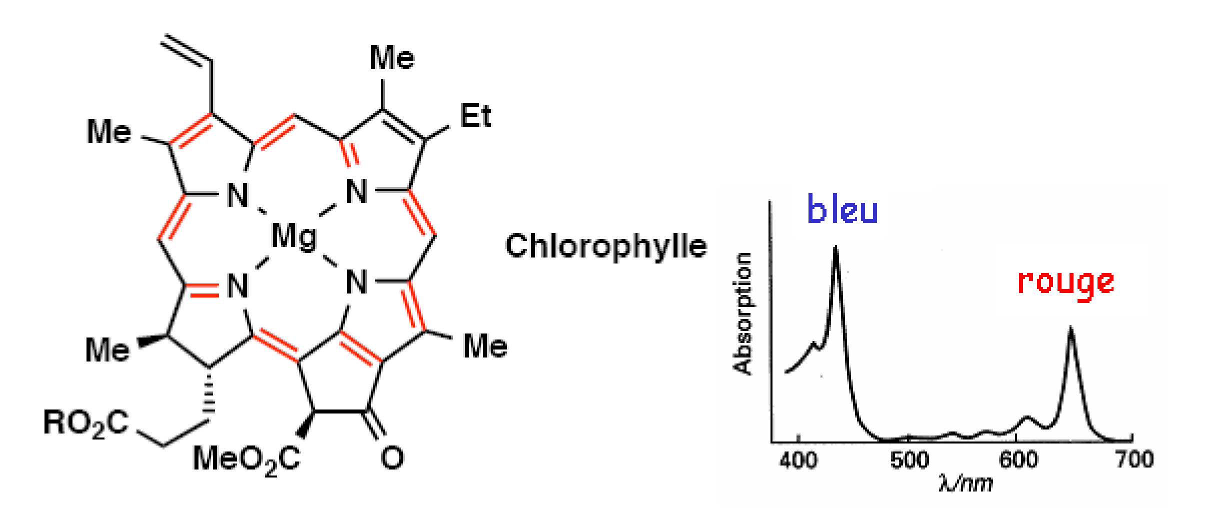
Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone $CH_3-CO-CH_3$	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone O Oxyde de mésityle	236 nm	315 nm

Remarque : Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels qui présentent des chromophores conjugués étendus.

β-carotène La couleur orangée du β-carotène provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées : λ_{max} = 497 et 466 nm (dans le chloroforme).

β-carotène

Chlorophylle



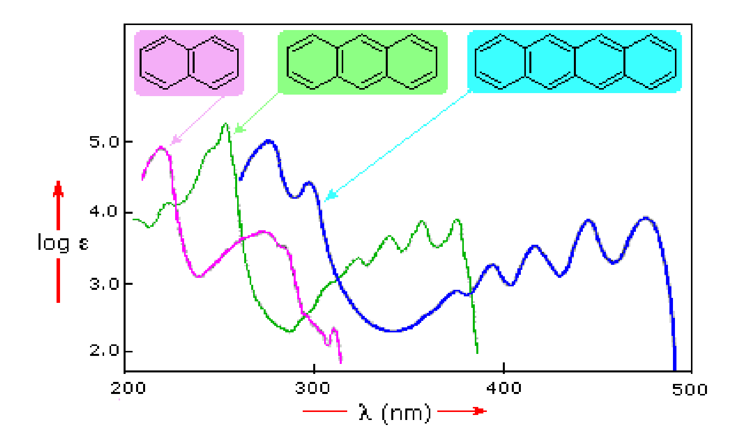
V.3.2 - Composés benzéniques

L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions π->π* sont observées.

Le spectre UV du benzène présente trois bandes d'absorption dues à des transitions π->π*.

- λ_{max} = 184 nm, ε = 60000
- λ_{max} = 203 nm, ε = 7900
- λ_{max} = 256 nm, ε = 200

Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible.



V.4 - Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

Par augmentation de la polarité du solvant :	
Transition n → π* : effet hypsochrome	**Transition π → π * : effet bathochrome**

L'étude du déplacement des bandes par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature des transitions observées.

Dans l'eau, les spectres sont très souvent sensibles au pH qui modifie l'ionisation de certaines fonctions chimiques.

—C₆H₄—OH → —C₆H₄—O⁻

$\lambda_{max} = 274$ nm → $\lambda_{max} = 295$ nm

VI - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

VI.1 - Analyse qualitative

Le spectre UV ou visible ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient.

VI.2 - Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Ces mesures ont des applications dans divers domaines :

- En laboratoire :
  - Suivi de la cinétique d'une réaction
  - Mesure des constantes de dissociation d'acides et de bases ou des constantes de complexation…
  - Détermination de la composition d'un mélange (benzène dans le cyclohexane)
  - Etude d'isomérie cis-trans ou de tautomérie

- Police scientifique

- Expertise judiciaire

- Environnement :
  - Ozone dans l'air des villes
  - Métaux lourds dans l'eau
  - Mesure du phénol dans l'eau (à la bande 200-300 nm)
  - Matière organique, matières en suspension, nitrates contenus dans l'eau

- Lutte antidopage

- Agroalimentaire

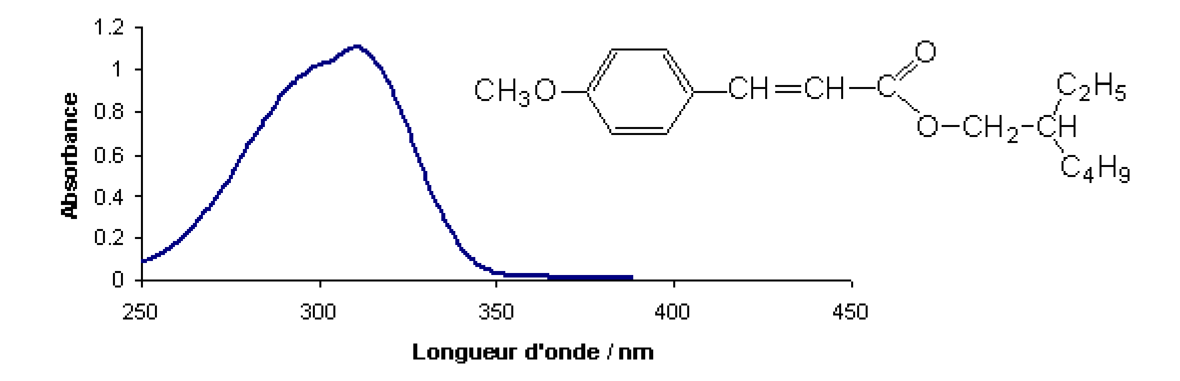
- Mesure des couleurs

- Pharmacie :
  - Dosage du fer dans un médicament
  - Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique

- Parfums et cosmétiques : Les crèmes solaires contiennent des filtres UV ou « écrans solaire ». Ces filtres absorbent les radiations UV les plus dangereuses pour la peau.

	UV C 200-290 nm	UV B 290-320 nm	UV A 320-400 nm
Effets Biologiques	Dangereux	Coup de soleil	Bronzage
Absorption atmosphérique	Totale	Partielle	Faible

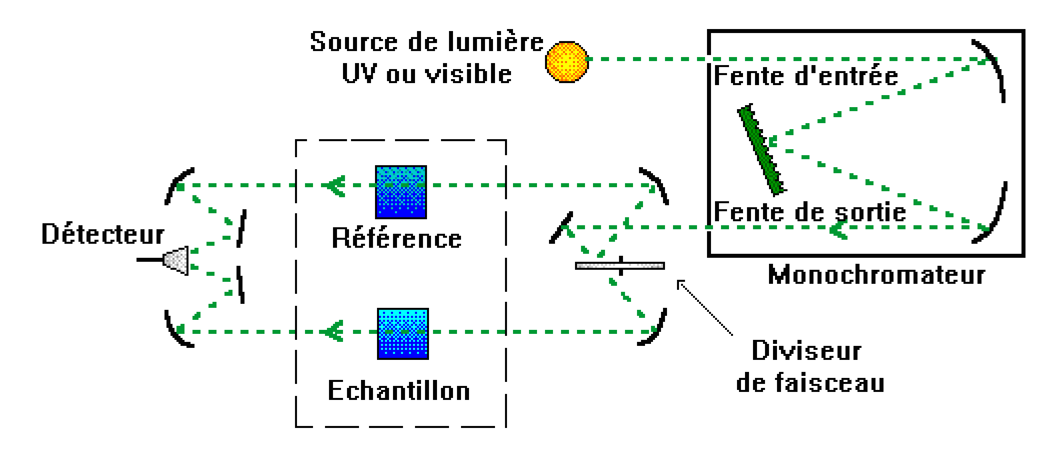
Spectre UV du 4-méthoxycinnamate de [2-éthyl-1-hexyl], Filtre typique UV B :



ε 30 000 L.mol^{-1}.cm^{-1} à λ_{max} = 310 nm

VII - TECHNIQUES EXPERIMENTALES
VII.1 - Appareillage

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.



Il est constitué des éléments suivants :

<u>Source</u>
Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

<u>Monochromateur</u>
Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.
Afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

<u>Diviseur de faisceau ou photomètre</u>
La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

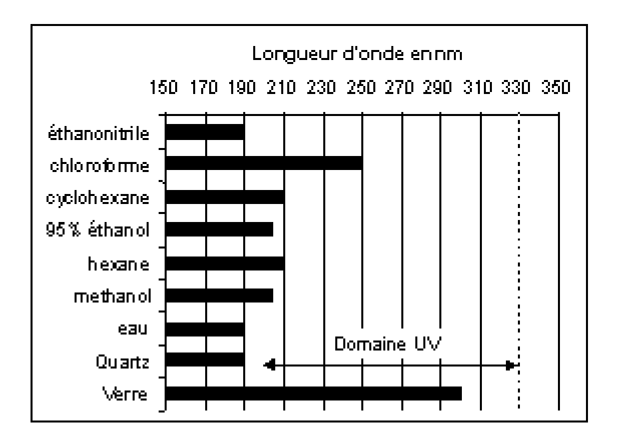
<u>Détecteur</u>
Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

VII.2 - Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide …). Généralement, les spectres sont enregistrés à partir de solutions diluées.

VII.2.1 - Solvants

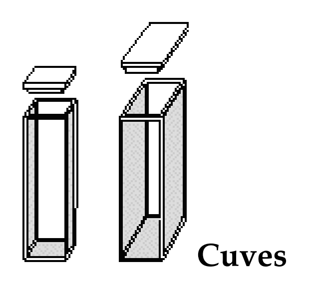
Pour l'étude en solution, le solvant doit être convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



Exemple : L'hexane peut être utilisé comme solvant pour des échantillons qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm.

VII.2.2 - Cellules

La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve. Les cuves ont différentes épaisseurs et sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.



Cuves

Chapitre IV

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

I – INTRODUCTION

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955).

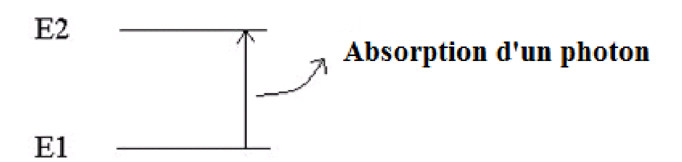
AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

II – PRINCIPE

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution.

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



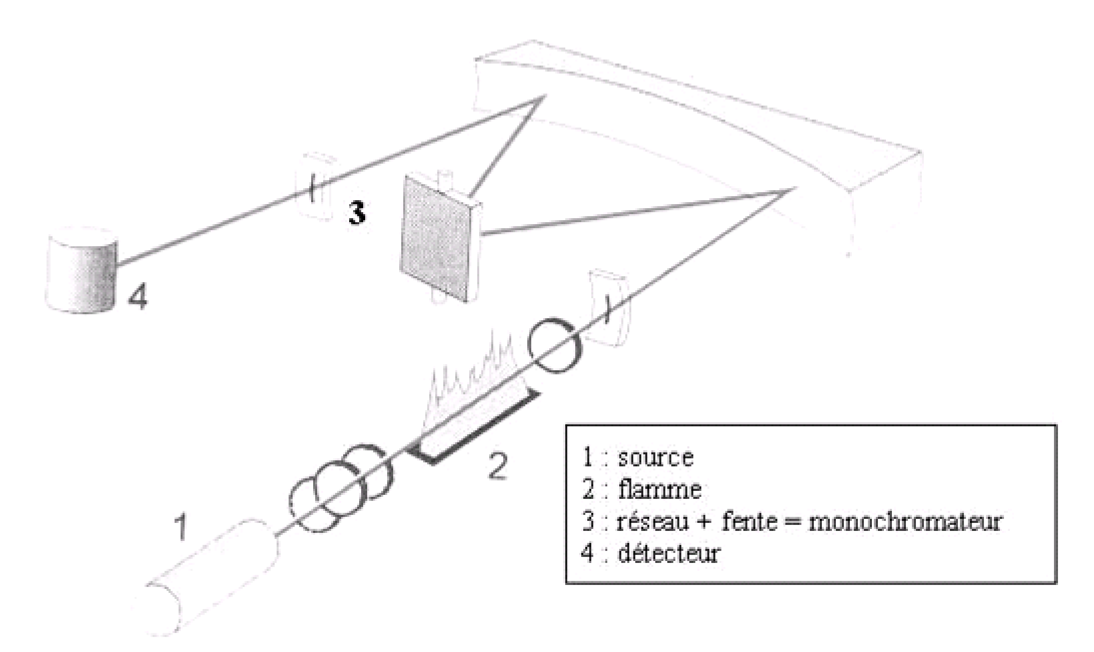
Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.

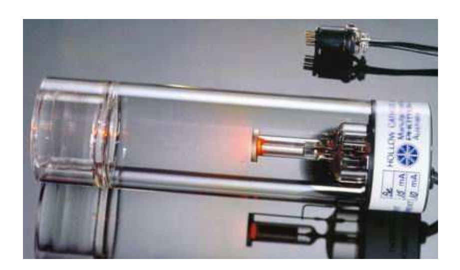
S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

III - INSTRUMENTATION DE BASE

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ①, d'un brûleur et un nébuliseur ②, d'un monochromateur ③ et d'un détecteur ④ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



- **La lampe à cathode creuse**



La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

- **Le nébuliseur**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

• **La flamme – atomisation**



L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser,
- les raies du gaz de remplissage dans la source,
- les raies d'éventuelles impuretés,
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

• **Le détecteur**

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine :
Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique

L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

IV - PERTURBATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

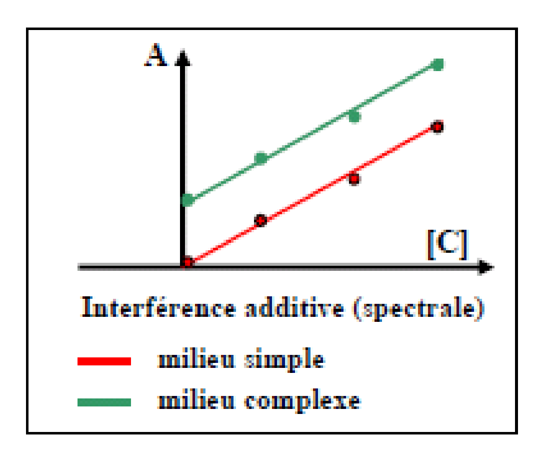
- ✓ chimique,
- ✓ d'ionisation,
- ✓ physique,
- ✓ spectrale.

Interférences spectrales (= absorptions non spécifiques)

Ces phénomènes ont leur siège dans la source d'atomisation et affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte :

- par superposition de raies : raie de l'élément à doser et raie appartenant à un autre élément
- par superposition d'absorbances provenant de molécules
- par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

Elles se traduisent souvent par une **translation** de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).



Correction des interférences spectrales

Le rôle des correcteurs est de mesurer automatiquement les absorbances non spécifiques dues aux interférents en tout genre afin de les soustraire de l'absorbance.
Lors des réglages préliminaires de l'appareil (c.à.d. en l'absence d'échantillon), il faut ajuster log $I_0/I = 0$ si on veut obtenir une mesure correcte.

Interférences chimiques

Elles sont dues au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires dans la flamme.
L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important dans ce cadre :
Exemple : Le $CaCl_2$ est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de $Ca_3(PO_4)_2$: phosphate tricalcique.
Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique comme acide redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser.

Correction des interférences chimiques

Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline ; par exemple, si on dose du Ca dans $CaCl_2$, on prendra $CaCl_2$ pour faire la gamme d'étalonnage.

Interférences physiques

Elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).

Si la solution dans laquelle on veut doser un métal donné renferme un ou plusieurs autres ions en concentration importante, quand on va provoquer la nébulisation de la solution dans une flamme, ces autres sels métalliques s'insolubilisent.

⇒ Il ya formation de petites particules qui vont physiquement provoquer des perturbations, car ils dispersent la lumière.

Ce phénomène est appelé le scattering effect : effet de diffusion de la lumière par des particules qui s'insolubilisent dans la flamme.

Correction des interférences physiques

• On fait une mesure à la longueur d'onde de la raie de résonance.

⇒ On a l'absorption atomique, et la diffusion de la lumière par les particules.

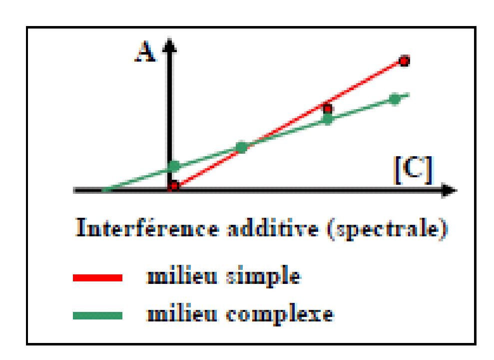
• On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance :

⇒ Le métal n'absorbe plus.

Mais il ya toujours la difffusion de la lumière par les particules qui s'insolubilisent.

• On fait la différence des 2 mesures : d'où l'absorption du métal que l'on veut doser.

Les interférences chimiques et physiques entraînent un **changement de pente** de la droite par rapport à la droite d'étalonnage établie en milieu simple.



Interférences d'ionisation

Les interférences d'ionisation se rencontrent lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, car tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation.

Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter : la présence d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte. Il peut être ajouté sciemment afin de diminuer l'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

Correction des interférences d'ionisation

-Si on veut doser les alcalino-terreux (ex : Ca), pour éviter l'ionisation, on ajoute dans la solution à doser des éléments qui s'ionisent davantage (ex : un alcalin)

⇒ Le Ca est protégé.

- Pour doser les alcalins, il existe un élément qui s'ionise plus facilement qu'eux : un sel de tantale.

⇒ Il y a protection de l'alcalin, car ce sel supporte l'ionisation.

VI – DOSAGE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes :
- **Etalonnage direct** → matrice simple (un seul élément à doser)
- **Méthode des ajouts dosés** → matrice complexe ou inconnue

Remarques :

- S'assurer de la similitude de composition (solvant, concentration en acide, teneur en sels...) entre les solutions d'étalonnage et d'échantillons.
- Ne pas comparer des échantillons en solution organique à des étalons aqueux.

VII - QUELQUES APPLICATIONS

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets).

Citons quelques exemples :

- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- l'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres
- dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- l'analyse des eaux
- l'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques
- l'analyse des aliments et boissons,
- l'analyse des sols, engrais et sédiments
- l'analyse des produits industriels

Avantages : haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

Inconvénients : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc.…), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

